

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-248017

(43)Date of publication of application : 06.09.1994

(51)Int.Cl.

C08F 8/32
C08F212/04
C08F220/42
C08F222/40

(21)Application number : 05-056367

(71)Applicant : MONSANT KASEI KK

(22)Date of filing : 23.02.1993

(72)Inventor : MAEDA YUTAKA
KAWASHIMA TADASHI

(54) PRODUCTION OF HEAT-RESISTANT COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce the subject polymer excellent in mechanical strength and heat resistance by bulk-polymerizing and suspension-polymerizing a specific vinyl aromatic compound, maleimide, an N-substituted maleimide and a vinyl cyanide compound.

CONSTITUTION: (i) While maleic anhydride, etc., are continuously added to a polymerization system containing a monomer mixture comprising a vinyl aromatic compound (preferably styrene) containing 1-6 wt.% of maleic anhydride, the monomers are bulk-copolymerized into the copolymer containing maleic anhydride residues controlled to 20-40wt.% therein until the conversion of the monomers into the copolymer reaches 20-40wt.%. (ii) In the produced polymerization system, the monomer mixture of maleimide and/or an N-substituted maleimide (preferably N-phenylmaleimide) and a vinyl cyanide compound (preferably acrylonitrile) is suspension-copolymerized in water, and subsequently (iii) the maleic anhydride residues in the produced copolymer are imidated with 2 primary amine and/or ammonium to provide the objective polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

04.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3469264

[Date of registration]

05.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-248017

(43) 公開日 平成6年(1994)9月6日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/32	M H H	7308-4 J		
212/04	M J U	7211-4 J		
220/42	M M Y	7242-4 J		
222/40	M N E	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平5-56367

(22) 出願日 平成5年(1993)2月23日

(71) 出願人 390034186

モンサント化成株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者 前田 裕

三重県四日市市東邦町1番地 モンサント
化成株式会社内

(72) 発明者 川島 忠

三重県四日市市東邦町1番地 モンサント
化成株式会社内

(74) 代理人 弁理士 木邑 林

(54) 【発明の名称】 耐熱性共重合体の製造法

(57) 【要約】

【構成】 1～6重量%の無水マレイン酸を含むビニル芳香族化合物からなる重合系に無水マレイン酸を連続添加しながら塊状重合を行ない、この際生成するSMA共重合体中の無水マレイン酸残基量を20～40重量%に保持し、この工程で用いた単量体の共重合体への転化率を30～70重量%とする第1工程、この工程で得られる重合系にマレイミド又はN-置換マレイミドとビニルシアン化合物とを加え、その混合物を懸濁重合する第2工程、更に上記第1工程で生成するSMA共重合体鎖中に含まれる無水マレイン酸残基をイミド化する第3工程を含んでなる耐熱性共重合体の製造法。

【効果】 本発明方法によれば、機械的強度及び耐熱性が共に優れた共重合体得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 塊状-懸濁重合法により、マレイミド及び／又はN-置換マレイミド、ビニル芳香族化合物並びにビニルシアン化合物よりなる共重合体を製造する方法であって、

(1) 無水マレイン酸を1～6重量%含有するビニル芳香族化合物-無水マレイン酸単量体混合物を重合系に存在させ、この重合系に無水マレイン酸単独又は無水マレイン酸とビニル芳香族化合物単量体との混合物を連続的に添加しながら重合を進め、その際、生成共重合体中の無水マレイン酸残基量を20～40重量%の範囲に制御し、上記単量体の生成共重合体への転化率が、この第1工程重合系全仕込み単量体の30～70重量%に達するまで塊状重合を行なう第1工程、

(2) 次に、この重合系にマレイミド単量体及び／又はN-置換マレイミド単量体並びにビニルシアン化合物単量体を添加し、その混合物を水中に懸濁させ、懸濁状態で単量体を共重合させる第2工程、

(3) 更に、上記第1工程で生成した共重合体鎖中に含まれる無水マレイン酸残基を第1級アミン及び／又はアンモニアによってイミド化する第3工程、を含むことからなる耐熱性共重合体の製造法。

【請求項2】 第2工程において、懸濁重合に付される第1工程で未反応のビニル芳香族化合物単量体とマレイミド単量体及び／又はN-置換マレイミド単量体とビニルシアン化合物単量体との混合物の組成比が、図1に示す三角座標中、点A、B、C及びDを結ぶ線により囲まれる部分内にある請求項1記載の耐熱性共重合体の製造法。

【請求項3】 ビニル芳香族化合物単量体がスチレンであり、N-置換マレイミド単量体がN-フェニルマレイミドであり、ビニルシアン化合物単量体がアクリロニトリルである請求項1記載の耐熱性共重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明はマレイミド及び／又はN-置換マレイミド、ビニル芳香族化合物並びにビニルシアン化合物からなり、良好な機械的強度に併せ、優れた耐熱性及び高温安定性を有する共重合体を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ビニル芳香族化合物と無水マレイン酸との共重合体（以下、SMA樹脂という）はスチレン-アクリロニトリル共重合体との相溶性がよく、かつ熱変形温度の高い、即ち耐熱性のよいことが知られている。また上記無水マレイン酸のイミド化を行なうと、更に高温安定性及び成形加工性が向上することも知られている。

【0003】 SMA樹脂の製造法として、例えば懸濁重合法や又は乳化重合法を採るときは、無水マレイン酸が

加水分解してマレイン酸又はフマール酸に変質し、効率よく所期のものを得ることができない。また、塊状重合法を採るときは、最終の脱揮工程で無水マレイン酸残基の熱分解が起る恐れがあり、物性向上のためには更に別途イミド化工程を増やす必要が生じ、実際的でない。

【0004】 上記の問題点を解消するため、塊状-懸濁重合法が提案されている（特公平3-33722号公報）。この公報に記載されている方法は、無水マレイン酸とビニル芳香族化合物単量体とを塊状で重合させ、共重合体と未反応の単量体（主としてビニル芳香族化合物単量体）とが混合したシロップを得る第1工程と、ここで得られたシロップにビニルシアン化合物単量体を添加混合し、この混合物を水中に懸濁させ、懸濁状態でシロップに含まれる単量体を共重合させるとともに、上記第1工程で生成した共重合体鎖中に含まれる無水マレイン酸残基を芳香族アミンによってイミド化する第2工程よりなる。

【0005】 しかし、この従来法における第1工程で得られるシロップは、その後の操作を容易にするために流動性の良好なことが望ましく、そのためにはシロップを構成する未反応の単量体（主としてビニル芳香族化合物単量体）の混合割合を大きくすることが好ましい。この未反応単量体の割合を大きくすると、第2工程で添加するビニルシアン化合物単量体の量も、それに見合って多くなり、その結果、最終製品の組成において、N-芳香族マレイミド-ビニル芳香族化合物共重合体に対するビニル芳香族化合物-ビニルシアン化合物共重合体の割合が大きくなる。

【0006】 しかしながら、ビニル芳香族化合物-ビニルシアン化合物共重合体は耐熱性及び高温安定性の向上の助けにはならず、従ってこの共重合体の割合が大きくなり、N-芳香族マレイミド-ビニル芳香族化合物共重合体の割合が小さくなることは、耐熱性、高温安定性向上の面からみて好ましくない。本発明は、上述のような塊状-懸濁重合法において、マレイミド残基又はN-置換マレイミド残基を有する共重合体の組成割合を増大し、耐熱性、高温安定性を一層向上させた樹脂組成物を製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記目的を達成するものであって、その要旨とするところは塊状-懸濁重合法により、マレイミド及び／又はN-置換マレイミド、ビニル芳香族化合物並びにビニルシアン化合物よりなる共重合体を製造する方法であって、(1) 無水マレイン酸を1～6重量%含有するビニル芳香族化合物-無水マレイン酸単量体混合物を重合系に存在させ、この重合系に無水マレイン酸単独又は無水マレイン酸とビニル芳香族化合物単量体との混合物を連続的に添加しながら重合を進め、その際、生成共重合体中の無水マレイン酸残基量を20～40重量%の範囲に制御し、上記単量体

の生成共重合体への転化率が、この第1工程重合系全仕込み単量体の30~70重量%に達するまで塊状重合を行なう第1工程、(2)次いで、この重合系にマレイミド単量体及び/又はN-置換マレイミド単量体並びにビニルシアン化合物単量体を添加し、その混合物を水中に懸濁させ、懸濁状で単量体を共重合させる第2工程、

(3)更に、上記第1工程で生成した共重合体鎖中に含まれる無水マレイン酸残基を第1級アミン及び/又はアンモニアによってイミド化する第3工程、を含むことから耐熱性共重合体の製造法に存する。

【0008】本発明方法における第1工程は無水マレイン酸とビニル芳香族化合物単量体とを塊状重合させ、生成する共重合体と未反応の単量体とが混合したシロップを製造する工程である。このシロップに含まれる無水マレイン酸とビニル芳香族化合物単量体との共重合体(以下、これをSMA共重合体と略記する)は後の工程でイミド化され、耐熱性及び高温安定性に優れた共重合体をつくるための前駆体である。上記シロップはSMA共重合体と未反応単量体とが混合溶解したものからなり、この未反応単量体は主としてビニル芳香族化合物単量体からなる。

【0009】第1工程で用いられるビニル芳香族化合物単量体としては、スチレンが一般的であるが、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、t-ブチルスチレン又はo-クロロスチレン、p-クロロスチレン等のハロゲン化スチレンが挙げられ、これらは1種又は2種以上の混合物であってもよい。

【0010】本発明方法における第1工程においては、先ず重合系に、無水マレイン酸を1~6重量%含むビニル芳香族化合物-無水マレイン酸単量体混合物を存在させる。そして、この重合系に無水マレイン酸単独又は無水マレイン酸とビニル芳香族化合物単量体との混合物を連続的に添加しながら重合を進め、その際、生成SMA共重合体中の無水マレイン酸残基量を20~40重量%の範囲に制御する。この重合において、第1工程で最終的に得られるSMA共重合体中の無水マレイン酸残基の含有率を20重量%とするには、第1工程の重合開始前に存在させる混合単量体中の無水マレイン酸含有量を1重量%とし、また最終的に得られるSMA共重合体中の無水マレイン酸残基の含有率を40重量%とするには、第1工程の重合開始前に存在させる混合単量体中の無水マレイン酸含有量を6重量%とし、この範囲内において選択すればよい。

【0011】この選択はビニル芳香族化合物単量体-無水マレイン酸共重合曲線(SMA共重合体中の無水マレイン酸残基濃度と、単量体混合物中の無水マレイン酸の濃度とを対比して表わしたもの)から容易に行なうことができる。本発明の第1工程では、無水マレイン酸単独を溶解した状態又は無水マレイン酸をビニル芳香族化合物単量体に溶解した状態でこれらを連続的に添加しながら

ら塊状重合を続ける。

【0012】本発明方法の第1工程において、少量の無水マレイン酸を含有する単量体混合物は、重合温度100℃付近では重合開始剤をほとんど使用しなくとも、かなりの速度で重合が進行する。ビニル芳香族化合物-無水マレイン酸単量体混合物は、通常採られる重合温度範囲では、重合系に存在する無水マレイン酸の量が第1工程における重合速度と、この工程で生成するSMA共重合体中の無水マレイン酸含有量を規制する。このため、本発明方法では第1工程の重合開始前の重合系に存在させる単量体混合物中に、あらかじめ定めた範囲内の少量の無水マレイン酸を混合しておいて重合を開始し、引き続いて無水マレイン酸単独を溶解状態で、又は無水マレイン酸をビニル芳香族化合物単量体に溶解した状態で連続的に添加する方法を採用する。

【0013】上記の単量体の混合物を連続的に添加する速度及び添加する単量体混合液の濃度は塊状重合系に存在するビニル芳香族化合物-無水マレイン酸単量体混合物中の無水マレイン酸の重量%がほぼ一定となるようにするのが好ましい。上記のような添加方法を探ると、塊状重合法による第1工程の初期から生成するSMA共重合体中の無水マレイン酸の含有率を、定常的にほぼ一定にすることができる。

【0014】本発明方法では、この塊状重合法による第1工程で、無水マレイン酸の含有率が20~40重量%の範囲内で、ほぼ一定の組成のSMA共重合体を生成させる。この工程で生成するSMA共重合体の無水マレイン酸の含有率が20重量%未満であると、最終的に得られる重合体の耐熱性向上に対する寄与が少ないので好ましくない。一方、無水マレイン酸の含有率が40重量%を越えると、次の懸濁重合法による第2工程で生成する重合体との相溶性が乏しくなるので、最終的に得られる重合体の機械的強度が劣ったものとなり、好ましくない。

【0015】第1工程の塊状重合は、第1工程における単量体混合物のSMA共重合体への転化率が、第1工程重合系全仕込み単量体の30~70重量%とするのがよい。上記単量体の転化率が30重量%未満であると、第1工程で生成するSMA共重合体量が充分高くなり、最終的に得られる共重合体の耐熱性の向上が達成されない。一方、単量体の転化率が70重量%を越えると、生成するシロップの粘度が大きくなりすぎて、第2工程の懸濁重合への移行が困難となり好ましくない。本発明方法の第1工程では、塊状重合遂行中に生成するSMA共重合体が高粘度となり過ぎたり析出したりするのを防ぐために、重合系に少量の有機溶媒、例えばメチルエチルケトン、アセトン、エチルベンゼン等を添加することができる。

【0016】本発明方法では、上記第1工程で得られたSMA共重合体と未反応単量体とのシロップに新たに単

量体を添加した混合物に、懸濁剤を含む水を添加し、懸濁重合法によって実質的に重合を完結する第2工程を行なう。この第2工程では、上記第1工程において未反応単量体として残存しているビニル芳香族化合物単量体と新たに添加するマレイミド及び／又はN-置換マレイミド単量体並びにビニルシアン化合物単量体とからなる共重合体が生成され、この重合系内で第1工程で生成したSMA共重合体と相溶状態でポリブレンドされる。

【0017】本発明の第2工程の初期におけるマレイミド及び／又はN-置換マレイミド単量体（即ちマレイミド系化合物単量体）並びにビニルシアン化合物単量体、更に上記第1工程において未消費のビニル芳香族化合物単量体の三成分の単量体組成比は図1の三角座標においてA、B、C及びDの4点を順次結ぶ線で囲まれる範囲内にあるのが好ましい。この範囲外の仕込比で重合を行なうときは、相溶しない組成の共重合体が生成し、最終的に得られる耐熱性共重合体の機械的強度及び耐熱性が低下する傾向を示すので好ましくない。

【0018】本発明方法の第2工程で最終的に得られる共重合体の組成は、ビニル芳香族化合物が35～70重量%、無水マレイン酸5～20重量%、マレイミド及び／又はN-置換マレイミド（マレイミド系化合物）5～35重量%、ビニルシアン化合物10～30重量%の範囲にある組成物とするのがよい。重合体の組成を上記範囲内になるように調整するには、第1工程及び第2工程での単量体の重合系への添加量割合を前述のように調整するのがよい。本発明では、第2工程の懸濁重合によって実質的に重合を完結するが、この場合使用する水の量は第2工程で用いられる混合物100重量部に対して80～300重量部の範囲が工業的に有利である。

【0019】本発明の第2工程で使用する懸濁安定剤としては、ポリビニルアルコール（PVA）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）、メチルヒドロキシプロピルセルロース（メトロース）、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンブロック共重合体（プルロニック）、ポリアクリル酸塩、ゼラチン、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪酸塩、アルキルベンゼンポリエチレンオキサイド付加物、無機コロイド状物を挙げることができる。懸濁安定剤の使用量は、混合物100重量部に対して0.001～1.0重量部、好ましくは0.01～0.8重量部である。

【0020】第1工程及び第2工程では重合開始剤を用いることができる。この場合に使用できる重合開始剤としては、アゾビスイソプロチロニトリル、アゾビスジメチルパレロニトリル等のアゾ化合物類、有機過酸化物類、レドックス系触媒などが挙げられる。本発明方法では第2工程終了後、重合系に存在する未反応単量体、また第1工程で有機溶媒を重合系に存在させたときは、その有機溶剤を水蒸気蒸留によって回収する。

【0021】本発明においては、得られる共重合体の高温安定性、成形加工性を向上させるために、更に第1級アミン及び／又はアンモニアでもって、第1工程で得られるSMA共重合体の無水マレイン酸残基をイミド化する第3工程を行なう。第1級アミンとしてはアニリンが工業的に入手容易であり、最適であるが、ハロゲン化アニリン、ニトロアニリン、トルイジン、 α -ナフチルアミン、フェニレンジアミン又はこれらの混合物も用いられる。第1級アミン及び／又はアンモニアの添加量は、第1工程で得られるSMA共重合体の無水マレイン酸残基のモル比で0.8～1.5倍量が望ましい。

【0022】第1級アミン、特にアニリンを加えると、SMA共重合体中に含まれる無水マレイン酸残基と反応してモノアミドを生成する。なお、第1級アミン類の添加は第1工程の終了後であってもよいし、第2工程におけるマレイミド及び／又はN-置換マレイミド単量体、ビニルシアン化合物単量体の添加と同時に、或いは第2工程の途中、又は第2工程の終了後であってもさしつかえない。ただし、イミド化反応は高温で行なう程、イミド化率は高くなるので最終的には120～190℃に昇温して行なう。このとき、無水マレイン酸残基中、イミド化される割合は70重量%以上、好ましくは75～99重量%である。

【0023】本発明方法の全工程を経て最終的に得られる共重合体の組成は、ビニル芳香族化合物が20～70重量%、マレイミド及び／又はN-置換マレイミドが10～60重量%、ビニルシアン化合物が10～40重量%、その他に無水マレイン酸ほか、本発明の目的を損なわない範囲で上記第1～3工程に加えてもよい上記成分と共重合可能な化合物（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸エステル等）0～10重量%の範囲にあるのが好ましい。

【0024】本発明方法によって得られる耐熱性共重合体は単独で用いてもよいが、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂等をブレンドして耐衝撃性を付与した耐熱性樹脂として使用してもよい。また、本発明方法によって得られた耐熱性共重合体は第1級アミン、アンモニアによってイミド化されない無水マレイン酸残基を少量含有していてもよく、これにより例えばナイロン、ポリカーボネートのようなエンジニアリングプラスチックとブレンドしても相溶性がよく、耐熱性に加え種々の特性を付与できる。

【0025】

【実施例】以下、実施例を説明するが、本発明は、その要旨を逸脱しない限り、これらの例によって制限を受けるものでない。

実施例1

20リットル容量のオートクレーブにスチレン4709gと無水マレイン酸156gを入れ、攪拌下に、窒素置換しながら110℃に昇温した。この系に70℃で溶解

した無水マレイン酸943gを下記表1の添加速度で連続的に添加しながら110℃で220分間、塊状重合を行った。

*【0026】
【表1】

*

時間 (分)	添加速度 (g/分)	累積添加量 (g)
0	5.8	0
60	4.9	321
120	4.1	591
180	3.5	819
220	3.1	943

【0027】連続添加完了時の重合率は55重量%、生成したSMA共重合体中の無水マレイン酸残基の含有率は33重量%であった。この系にN-フェニルマレイミド1742g、アクリロニトリル1451g及びタービノーレン14.5gを加え、系内温度を70℃に下げ1時間撹拌を続けた。このとき、系に存在するモノマー比率はスチレン/N-フェニルマレイミド/アクリロニトリル=45/30/25重量%である。その後、脱イオン水9000g、ポリビニルアルコール系懸濁剤4.06g、ポリアクリル酸エステル系懸濁剤3.38g、硫酸ナトリウム54.0gを加え、90℃に達したとき1-ターシャリーブチルアゾー1-シアノシクロヘキサン5.81gを加え、4時間かけて110℃まで昇温した。

【0028】その後、2時間かけて150℃まで昇温し、1時間未反応モノマーを水蒸気蒸留で除去した。除去したモノマー量は240gであり、すべてスチレン又はアクリロニトリルであった。その後、更にアニリン1048gを加え、155℃で1時間イミド化反応を行っ※

※た後、直ちに重合系の温度を常温まで冷却した。得られたビード状共重合体を、ろ布で水から分離、水洗し乾燥した。ビード状共重合体の収量は9300gであった。ビード状共重合体をベント付き押出機で脱揮しながら混練し、ペレット化した。ペレットの組成はスチレン49.2重量%、無水マレイン酸1.7重量%、N-フェニルマレイミド35.8重量%、アクリロニトリル13.3重量%であった。

【0029】実施例2

20リットルオートクレープにスチレン5063gと無水マレイン酸168gを入れ、撹拌下に窒素置換しながら110℃に昇温した。この系に70℃で溶解した無水マレイン酸1014gを下記表2記載の添加速度で連続的に添加しながら110℃で220分間塊状重合した。連続添加完了時の重合率は55重量%、生成したSMA共重合体中の無水マレイン酸残基の含有率は33重量%であった。

【0030】

【表2】

時間 (分)	添加速度 (g/分)	累積添加量 (g)
0	6.2	0
60	5.3	345
120	4.4	636
180	3.7	879
220	3.3	1014

【0031】この系にN-フェニルマレイミド1104g、アクリロニトリル1656g、タービノーレン13.8gを加え、系内温度を70℃に下げ、1時間撹拌を続けた。このとき、系に存在するモノマー比率はスチレン/N-フェニルマレイミド/アクリロニトリル=50/20/30重量%である。その後、脱イオン水90

00g、ポリビニルアルコール系懸濁剤4.06g、ポリアクリル酸エステル系懸濁剤4.06g、硫酸ナトリウム54.0gを加え、90℃に達したとき1-ターシャリーブチルアゾー1-シアノシクロヘキサン5.52gを加え、4時間かけて110℃まで昇温した。

【0032】その後、2時間かけて150℃まで昇温

し、1時間未反応モノマーを水蒸気蒸留で除去した。除去したモノマー量は200gであり、すべてスチレン又はアクリロニトリルであった。その後、更にアニリン1122gを加え、155℃で1時間イミド化反応を行った後、直ちに重合系の温度を常温に冷却した。得られたビード状共重合体を、ろ布で水から分離、水洗し、乾燥した。ビード状共重合体の収量は9400gであった。ビード状共重合体をベント付き押出機で脱揮しながら混練し、ペレット化した。ペレットの組成はスチレン52.5重量%、無水マレイン酸1.8重量%、N-フェニルマレイミド30.1重量%、アクリロニトリル15.6重量%であった。

【0033】実施例3

20リットルオートクレーブにスチレン5063gと無水マレイン酸168gを入れ、攪拌下に窒素置換しながら110℃に昇温した。この系に70℃で溶解した無水マレイン酸1014gを、上記実施例2における表2に記載したと同じ添加速度で連続的に添加しながら110℃で220分間、塊状重合した。連続添加完了時の重合率は55重量%、生成したSMA共重合体中の無水マレイン酸残基の含有率は33重量%であった。この系にN-フェニルマレイミド1656g、アクリロニトリル1104g、タービノーレン13.8gを加え、系内温度を70℃に下げ、1時間攪拌を続けた。

【0034】このとき、系に存在するモノマー比率はスチレン/N-フェニルマレイミド/アクリロニトリル=50/30/20重量%である。その後、脱イオン水9000g、ポリビニルアルコール系懸濁剤4.06g、ポリアクリル酸エステル系懸濁剤4.06g、硫酸ナトリウム54.0gを加え、90℃に達したとき1-ターシャリーブチルアゾー1-シアノシクロヘキサン5.52gを加え、4時間かけて110℃まで昇温した。その後、2時間かけて150℃まで昇温し、1時間未反応モノマーを水蒸気蒸留で除去した。

【0035】除去したモノマー量は180gであり、すべてスチレン又はアクリロニトリルであった。その後、更にアニリン1122gを加え、155℃で1時間イミド化反応を行った後、直ちに重合系の温度を常温に冷却した。得られたビード状共重合体をろ布で水から分離、水洗し、乾燥した。ビード状共重合体の収量は9300gであった。ビード状共重合体をベント付き押出機で脱揮しながら混練し、ペレット化した。ペレットの組成はスチレン52.4重量%、無水マレイン酸1.8重量%、N-フェニルマレイミド35.8重量%、アクリロニトリル10.0重量%であった。

【0036】実施例4

20リットルオートクレーブにスチレン5063gと無水マレイン酸168gを入れ、攪拌下に窒素置換しながら110℃に昇温した。この系に70℃で溶解した無水マレイン酸1014gを、上記実施例2における表2に記載したと同じ添加速度で連続的に添加しながら110℃で220分間塊状重合した。連続添加完了時の重合率は55重量%、生成したSMA共重合体中の無水マレイン酸残基の含有率は33重量%であった。この系にN-フェニルマレイミド552g、アクリロニトリル2208g、タービノーレン13.8gを加え、系内温度を70℃に下げ、1時間攪拌を続けた。

【0037】このとき、系に存在するモノマー比率はスチレン/N-フェニルマレイミド/アクリロニトリル=50/10/40重量%である。その後、脱イオン水9000g、ポリビニルアルコール系懸濁剤4.06g、ポリアクリル酸エステル系懸濁剤4.06g、硫酸ナトリウム54.0gを加え、90℃に達したとき1-ターシャリーブチルアゾー1-シアノシクロヘキサン5.57gを加え、4時間かけて110℃まで昇温した。その後、2時間かけて150℃まで昇温し、1時間未反応モノマーを水蒸気蒸留で除去した。

【0038】除去したモノマー量は280gであり、すべてスチレン又はアクリロニトリルであった。その後、更にアニリン1122gを加え、155℃で1時間イミド化反応を行った後、直ちに重合系の温度を常温に冷却した。得られたビード状共重合体を、ろ布で水から分離、水洗し、乾燥した。ビード状共重合体の収量は9300gであった。ビード状共重合体をベント付き押出機で脱揮しながら混練し、ペレット化した。ペレットの組成はスチレン52.7重量%、無水マレイン酸1.9重量%、N-フェニルマレイミド24.5重量%、アクリロニトリル20.9重量%であった。

【0039】実施例5

20リットルオートクレーブにスチレン3592gと無水マレイン酸119gを入れ、攪拌下に窒素置換しながら110℃に昇温した。この系に、70℃で溶解した無水マレイン酸720gを下記表3の添加速度で連続的に添加しながら110℃で220分間塊状重合した。連続添加完了時の重合率は55重量%、生成したSMA共重合体中の無水マレイン酸残基の含有率は33重量%であった。

【0040】

【表3】

11

12

時間 (分)	添加速度 (g/分)	累積添加量 (g)
0	4.4	0
60	3.7	245
120	3.1	451
180	2.7	625
220	2.4	720

【0041】この系にN-フェニルマレイミド2611g、アクリロニトリル1958g、タービノーレン16.3gを加え、系内温度を70℃に下げ、1時間撹拌を続けた。このとき、系に存在するモノマー比率はスチレン/N-フェニルマレイミド/アクリロニトリル=30/40/30重量%である。その後、脱イオン水900g、ポリビニルアルコール系懸濁剤4.06g、ポリアクリル酸エステル系懸濁剤4.06g、硫酸ナトリウム54.0gを加え、90℃に達したとき1-ターシヤリブチルアゾ-1-シアノシクロヘキサン6.53gを加え、4時間かけて110℃まで昇温した。その後、2時間かけて150℃まで昇温し、1時間、未反応モノマーを水蒸気蒸留で除去した。

【0042】除去したモノマー量は300gであり、すべてスチレン又は、アクリロニトリルであった。その後、更にアニリン796gを加え、155℃で1時間イミド化反応を行った後、直ちに重合系の温度を常温に冷却した。得られたビード状共重合体を、ろ布で水から分*

*離、水洗し、乾燥した。ビード状共重合体の収量は9000gであった。ビード状共重合体をベント付き押出機で脱揮しながら混練し、ペレット化した。ペレットの組成はスチレン38.2重量%、無水マレイン酸1.4重量%、N-フェニルマレイミド41.9重量%、アクリロニトリル18.6重量%であった。

【0043】実施例6

20リットルオートクレーブにスチレン5894gと無水マレイン酸196gを入れ、撹拌下に窒素置換しながら110℃に昇温した。この系に70℃で溶解した無水マレイン酸1180gを下記表4に示す添加速度で連続的に添加しながら110℃で220分間塊状重合した。連続添加完了時の重合率は55重量%、生成したSMA共重合体中の無水マレイン酸残基の含有率は33重量%であった。

【0044】

【表4】

時間 (分)	添加速度 (g/分)	累積添加量 (g)
0	7.3	0
60	6.1	402
120	5.1	740
180	4.4	1025
220	3.9	1180

【0045】この系にN-フェニルマレイミド494g、アクリロニトリル1236g、タービノーレン12.4gを加え、系内温度を70℃に下げ、1時間撹拌を続けた。このとき、系に存在するモノマー比率はスチレン/N-フェニルマレイミド/アクリロニトリル=65/10/25重量%である。その後、脱イオン水900g、ポリビニルアルコール系懸濁剤4.06g、ポリアクリル酸エステル系懸濁剤4.06g、硫酸ナトリウム54.0gを加え、90℃に達したとき1-ターシヤリブチルアゾ-1-シアノシクロヘキサン4.9g

を加え、4時間かけて110℃まで昇温した。その後、2時間かけて150℃まで昇温し、1時間、未反応モノマーを水蒸気蒸留で除去した。

【0046】除去したモノマー量は250gであり、すべてスチレン又はアクリロニトリルであった。その後、更にアニリン1306gを加え、155℃で1時間イミド化反応を行った後、直ちに重合系の温度を常温に冷却した。得られたビード状共重合体を、ろ布で水から分離、水洗し、乾燥した。ビード状共重合体の収量は9000gであった。ビード状共重合体をベント付き押出機

で脱揮しながら混練し、ペレット化した。ペレットの組成はスチレン60.6重量%、無水マレイン酸2.1重量%、N-フェニルマレイミド26.5重量%、アクリロニトリル10.7重量%であった。

【0047】比較例1-1

20リットルオートクレーブにスチレン5710gと無水マレイン酸189gを入れ、攪拌下に窒素置換しながら110℃に昇温した。この系に70℃で熔融した無水*

*マレイン酸1143gを下記表5に示す添加速度で連続的に添加しながら110℃で220分間塊状重合した。連続添加完了時の重合率は55重量%、生成したSMA共重合体中の無水マレイン酸残基の含有率は33重量%であった。

【0048】

【表5】

時間 (分)	添加速度 (g/分)	累積添加量 (g)
0	7.0	0
60	5.9	388
120	5.0	715
180	4.2	992
220	3.8	1143

【0049】この系にアクリロニトリル1038gを添加しながら系の温度を95℃に下げ、この温度で更に1時間攪拌を続けた。そのとき、系に存在するモノマー比率はスチレン/アクリロニトリル=75/25重量%である。その後、脱イオン水9000g、ポリビニルアルコール系懸濁剤3.0g、ポリアクリル酸エステル系懸濁剤3.0g、硫酸ナトリウム30.0gを加え、系を懸濁状態にした。これにアゾビスイソブチルニトリル4gを加え、80℃で90分間重合した。60分かけて150℃に昇温し、この温度で1時間未反応モノマーを水蒸気蒸留で除去した。除去したモノマー量は300gであった。

【0050】その後、アニリン1264gを加え、155℃で1時間イミド化反応を行った後、直ちに重合系の温度を常温に冷却した。得られたビード状共重合体を、ろ布で水から分離、水洗し、乾燥した。ビード状共重合体の収量は8300gであった。ビード状共重合体をベント付き押出機で脱揮しながら混練し、ペレット化した。ペレットの組成はスチレン64.6重量%、無水マレイン酸1.4重量%、N-フェニルマレイミド23.3重量%、アクリロニトリル10.7重量%であった。

【0051】比較例1-2

20リットルオートクレーブにスチレン5710gと無水マレイン酸189gを入れ、攪拌下に窒素置換しながら110℃に昇温した。この系に70℃で熔融した無水マレイン酸1143gを、上記比較例1-1における表5に記載したと同じ添加速度で連続的に添加しながら110℃で220分間塊状重合した。連続添加完了時の重合率は55重量%、生成したSMA共重合体中の無水マレイン酸残基の含有率は33重量%であった。この系にアクリロニトリル1000gを添加しながら系の温度を

95℃に下げ、この温度で更に1時間攪拌を続けた。

【0052】その後、脱イオン水9000g、ポリビニルアルコール系懸濁剤3.0g、ポリアクリル酸エステル系懸濁剤3.0g、硫酸ナトリウム30.0gを加え、系を懸濁状態にした。系の温度を105℃に昇温し、1.5時間、未反応モノマーを水蒸気蒸留により回収した。その後、更にアクリロニトリル300gを加え、1時間かけて150℃まで昇温し、再度水蒸気蒸留を行なった。除去した総モノマー量は2200gであった。その温度でアニリン1264gを加え、155℃で1時間イミド化反応を行った後、直ちに重合系の温度を常温に冷却した。

【0053】得られたビード状共重合体を、ろ布で水から分離、水洗し、乾燥した。ビード状共重合体の収量は6500gであった。ビード状共重合体をベント付き押出機で脱揮しながら混練し、ペレット化した。ペレットの組成はスチレン61.8重量%、無水マレイン酸1.7重量%、N-フェニルマレイミド28.8重量%、アクリロニトリル7.6重量%であった。

【0054】比較例2-1

20リットルオートクレーブにスチレン5894gと無水マレイン酸196gを入れ、攪拌下に窒素置換しながら110℃に昇温した。この系に70℃で熔融した無水マレイン酸1180gを、上記実施例6における表4に記載したと同じ添加速度で連続的に添加しながら110℃で220分間塊状重合した。連続添加完了時の重合率は55重量%、生成したSMA共重合体中の無水マレイン酸残基の含有率は33重量%であった。この系にN-フェニルマレイミド1236g、アクリロニトリル494g、ターピノーレン12.4gを加え、系内温度を70℃に下げ、1時間攪拌を続けた。

【0055】このとき、系に存在するモノマー比率はスチレン／N-フェニルマレイミド／アクリロニトリル＝65／25／10重量％である。その後、脱イオン水9000g、ポリビニルアルコール系懸濁剤4.06g、ポリアクリル酸エステル系懸濁剤4.06g、硫酸ナトリウム54.0gを加え、90℃に達したとき1-ターシャリーブチルアゾー1-シアノシクロヘキサン4.94gを加え、4時間かけて110℃まで昇温した。その後、2時間かけて150℃まで昇温し、1時間、未反応モノマーを水蒸気蒸留で除去した。

【0056】除去したモノマー量は150gであり、すべてスチレン又はアクリロニトリルであった。その後、更にアニリン1305gを加え、155℃で1時間イミド化反応を行った後、直ちに重合系の温度を常温に冷却した。得られたビード状共重合体を、ろ布で水から分離、水洗し、乾燥した。ビード状共重合体の収量は93*

*00gであった。ビード状共重合体をベント付き押出機で脱揮しながら混練し、ペレット化した。ペレットの組成はスチレン59.9重量％、無水マレイン酸2.1重量％、N-フェニルマレイミド33.9重量％、アクリロニトリル4.1重量％であった。

【0057】比較例2-2

20リットルオートクレープにスチレン5432gと無水マレイン酸185gを入れ、攪拌下に窒素置換しながら110℃に昇温した。この系に70℃で溶融した無水マレイン酸1099gを下記表6記載の添加速度で連続的に添加しながら110℃で220分間塊状重合した。連続添加完了時の重合率は55重量％、生成したSMA共重合体中の無水マレイン酸残基の含有率は33重量％であった。

【0058】

【表6】

時間 (分)	添加速度 (g/分)	累積添加量 (g)
0	6.8	0
60	5.7	374
120	4.8	689
180	4.1	954
220	3.6	1099

【0059】この系にN-フェニルマレイミド1565g、アクリロニトリル652g、タービノーレン13.0gを加え、系内温度を70℃に下げ、1時間攪拌を続けた。このとき、系に存在するモノマー比率はスチレン／N-フェニルマレイミド／アクリロニトリル＝57.5／30／12.5重量％である。その後、脱イオン水9000g、ポリビニルアルコール系懸濁剤4.06g、ポリアクリル酸エステル系懸濁剤4.06g、硫酸ナトリウム54.0gを加え、90℃に達したとき1-ターシャリーブチルアゾー1-シアノシクロヘキサン5.22gを加え、4時間かけて110℃まで昇温した。その後、2時間かけて150℃まで昇温し、1時間未反応モノマーを水蒸気蒸留で除去した。

【0060】除去したモノマー量は150gであり、すべてスチレン又はアクリロニトリルであった。その後、更にアニリン1218gを加え、155℃で1時間イミド化反応を行った後、直ちに重合系の温度を常温に冷却した。得られたビード状共重合体を、ろ布で水から分

離、水洗し、乾燥した。ビード状共重合体の収量は9200gであった。ビード状共重合体をベント付き押出機で脱揮しながら混練し、ペレット化した。ペレットの組成はスチレン56.2重量％、無水マレイン酸2.0重量％、N-フェニルマレイミド36.1重量％、アクリロニトリル5.7重量％であった。

【0061】比較例2-3

20リットルオートクレープにスチレン6570gと無水マレイン酸219gを入れ、攪拌下に窒素置換しながら110℃に昇温した。この系に70℃で溶融した無水マレイン酸1315gを、下記表7に示す添加速度で連続的に添加しながら110℃で220分間塊状重合した。連続添加完了時の重合率は55重量％、生成したSMA共重合体中の無水マレイン酸残基の含有率は33重量％であった。

【0062】

【表7】

17

18

時間 (分)	添加速度 (g/分)	累積添加量 (g)
0	8.1	0
60	6.8	448
120	5.7	824
180	4.9	1142
220	4.3	1315

【0063】この系にN-フェニルマレイミド448g、アクリロニトリル448g、タービノーレン11.2gを加え、系内温度を70℃に下げ、1時間撹拌を続けた。このとき、系に存在するモノマー比率はスチレン/N-フェニルマレイミド/アクリロニトリル=80/10/10重量%である。その後、脱イオン水9000g、ポリビニルアルコール系懸濁剤4.06g、ポリアクリル酸エステル系懸濁剤4.06g、硫酸ナトリウム54.0gを加え、90℃に達したとき1-ターシャリーブチルアゾー1-シアノシクロヘキサン4.48gを加え、4時間かけて110℃まで昇温した。その後、2時間かけて150℃まで昇温し、1時間未反応モノマーを水蒸気蒸留で除去した。

【0064】除去したモノマー量は100gであり、すべてスチレン又はアクリロニトリルであった。その後、更にアニリン1456gを加え、155℃で1時間イミド化反応を行った後、直ちに重合系の温度を常温に冷却した。得られたビード状共重合体を、ろ布で水から分*

*離、水洗し、乾燥した。ビード状共重合体の収量は9300gであった。ビード状共重合体をベント付き押出機で脱揮しながら混練し、ペレット化した。ペレットの組成はスチレン66.2重量%、無水マレイン酸2.3重量%、N-フェニルマレイミド27.8重量%、アクリロニトリル3.7重量%であった。

【0065】比較例2-4

20リットルオートクレープにスチレン4007gと無水マレイン酸134gを入れ、撹拌下に窒素置換しながら110℃に昇温した。この系に70℃で溶解した無水マレイン酸802gを下記表8の添加速度で連続的に添加しながら110℃で220分間塊状重合した。連続添加完了時の重合率は55重量%、生成したSMA共重合体中の無水マレイン酸残基の含有率は33重量%であった。

【0066】

【表8】

時間 (分)	添加速度 (g/分)	累積添加量 (g)
0	4.9	0
60	4.2	272
120	3.5	503
180	3.0	697
220	2.6	802

【0067】この系にN-フェニルマレイミド624g、アクリロニトリル3433g、タービノーレン15.6gを加え、系内温度を70℃に下げ、1時間撹拌を続けた。このとき、系に存在するモノマー比率はスチレン/N-フェニルマレイミド/アクリロニトリル=35/10/55重量%である。その後、脱イオン水9000g、ポリビニルアルコール系懸濁剤4.06g、ポリアクリル酸エステル系懸濁剤4.06g、硫酸ナトリウム54.0gを加え、90℃に達したとき1-ターシャリーブチルアゾー1-シアノシクロヘキサン6.24

50gを加え、4時間かけて110℃まで昇温した。その後、2時間かけて150℃まで昇温し、1時間未反応モノマーを水蒸気蒸留で除去した。

【0068】除去したモノマー量は350gであり、すべてスチレン又はアクリロニトリルであった。その後、更にアニリン888gを加え、155℃で1時間イミド化反応を行なった後、直ちに重合系の温度を常温に冷却した。得られたビード状共重合体を、ろ布で水から分離、水洗し、乾燥した。ビード状共重合体の収量は9000gであった。ビード状共重合体をベント付き押出機

19

で脱揮しながら混練し、ペレット化した。ペレットの組成はスチレン42.9重量%、無水マレイン酸1.5重量%、N-フェニルマレイミド21.9重量%、アクリロニトリル33.7重量%であった。

【0069】比較例2-5

20リットルオートクレープにスチレン3137gと無水マレイン酸105gを入れ、攪拌下に窒素置換しながら110℃に昇温した。この系に70℃で溶解した無水*

20

*マレイン酸628gを下記表9記載の添加速度で連続的に添加しながら110℃で220分間塊状重合した。連続添加完了時の重合率は55重量%、生成したSMA共重合体中の無水マレイン酸残基の含有率は33重量%であった。

【0070】

【表9】

時間 (分)	添加速度 (g/分)	累積添加量 (g)
0	3.9	0
60	3.3	214
120	2.7	394
180	2.3	545
220	2.1	628

【0071】この系にN-フェニルマレイミド2052g、アクリロニトリル3078g、タービノーレン17.1gを加え、系内温度を70℃に下げ、1時間攪拌を続けた。このとき、系に存在するモノマー比率はスチレン/N-フェニルマレイミド/アクリロニトリル=25/30/45重量%である。その後、脱イオン水9000g、ポリビニルアルコール系懸濁剤4.06g、ポリアクリル酸エステル系懸濁剤4.06g、硫酸ナトリウム54.0gを加え、90℃に達したとき1-ターシヤリブチルアゾー1-シアノシクロヘキサン6.84gを加え、4時間かけて110℃まで昇温した。その後、2時間かけて150℃まで昇温し、1時間未反応モノマーを水蒸気蒸留で除去した。

【0072】除去したモノマー量は350gであり、すべてスチレン又はアクリロニトリルであった。その後、更にアニリン695gを加え、155℃で1時間イミド化反応を行なった後、直ちに重合系の温度を常温に冷却した。得られたビード状共重合体を、ろ布で水から分※

20※離、水洗し、乾燥した。ビード状共重合体の収量は8800gであった。ビード状共重合体をベント付き押出機で脱揮しながら混練し、ペレット化した。ペレットの組成はスチレン33.9重量%、無水マレイン酸1.2重量%、N-フェニルマレイミド34.4重量%、アクリロニトリル30.5重量%であった。

【0073】比較例2-6

20リットルオートクレープにスチレン2082gと無水マレイン酸70gを入れ、攪拌下に窒素置換しながら110℃に昇温した。この系に70℃で溶解した無水マレイン酸416gを下記表10記載の添加速度で連続的に添加しながら110℃で220分間塊状重合した。連続添加完了時の重合率は55重量%、生成したSMA共重合体中の無水マレイン酸残基の含有率は33重量%であった。

【0074】

【表10】

時間 (分)	添加速度 (g/分)	累積添加量 (g)
0	2.6	0
60	2.2	142
120	1.8	261
180	1.5	361
220	1.4	416

【0075】この系にN-フェニルマレイミド3784g、アクリロニトリル2648g、タービノーレン1

8.9gを加え、系内温度を70℃に下げ、1時間攪拌を続けた。このとき、系に存在するモノマー比率はスチ

レン／N-フェニルマレイミド／アクリロニトリル＝15／50／35重量％である。その後、脱イオン水900g、ポリビニルアルコール系懸濁剤4.06g、ポリアクリル酸エステル系懸濁剤4.06g、硫酸ナトリウム54.0gを加え、90℃に達したとき1-ターシヤリーブチルアゾ-1-シアノシクロヘキサン7.54gを加え、4時間かけて110℃まで昇温した。その後、2時間かけて150℃まで昇温し、1時間未反応モノマーを水蒸気蒸留で除去した。

【0076】除去したモノマー量は280gであり、全10
べてスチレン又はアクリロニトリルであった。その後、更にアニリン461gを加え、155℃で1時間イミド化反応を行なった後、直ちに重合系の温度を常温に冷却した。得られたビード状共重合体を、ろ布で水から分離、水洗し、乾燥した。ビード状共重合体の収量は8700gであった。ビード状共重合体をベント付き押出機で脱揮しながら混練し、ペレット化した。ペレットの組成はスチレン22.7重量％、無水マレイン酸0.8重量％、N-フェニルマレイミド49.9重量％、アクリロニトリル26.5重量％であった。

【0077】上記実施例及び比較例で得られたペレットから射出成形によって試験片を作成し、下記の諸物性を*

*評価し、表11及び表12に示す。

(1) 引っ張り強さ、

JIS K7113法に準拠して測定。単位はkg/cm²である。

(2) 引っ張り伸び、

JIS K7113法に準拠して測定。単位は％である。

(3) アイゾット衝撃強さ、

JIS K7110法(ノッチ付)に準拠して測定。単位はkg-cm/cm²である。

【0078】(4) メルトフローインデックス、

JIS K7210法(温度240℃、荷重10kg)に準拠して測定。単位はg/10分である。

(5) ビカット軟化点、

JIS K7206法(荷重5kg)に準拠して測定。単位は℃である。

(6) ポリマー中、N-フェニルマレイミド含有量、単位は重量％である。なお、表11及び12では、この項目名を単にフェニルマレイミド含有量と表示する。

20 【0079】

【表11】

実 施 例	1	2	3	4	5	6
引っ張り強さ	590	482	490	520	500	480
引っ張り伸び	3.9	3.8	2.5	2.3	1.8	3.0
アイゾット衝撃強さ	1.2	1.2	1.0	1.0	1.1	1.2
メルトフローインデックス	0.6	3.0	1.0	4.5	0.1	3.8
ビカット軟化点	165	153	161	140	178	145
フェニルマレイミド含有量	35.8	30.1	35.8	24.5	41.9	26.5

【0080】

40 【表12】

比較例	1-1	1-2	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
引張り強さ	600	565	215	350	300	320	250	350
引張り伸び	4.5	3.8	1.7	2.0	1.7	1.5	1.6	1.2
アイゾット衝撃強さ	1.3	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2	1.1	1.0
メルトフローインデックス	12.0	4.5	4.7	1.8	6.0	15.5	3.8	0.1
ピカット軟化点	138	147	146	150	136	127	147	173
フェニルマレイミド含有量	23.3	28.8	33.9	36.1	27.8	21.9	34.4	49.9

【0081】添付図面の図1は本発明方法第2工程において、懸濁重合に付される三成分、即ち、第1工程において未反応のビニル芳香族化合物単量体、第2工程において添加されたビニルシアン化合物単量体並びにマレイミド及び／又はN-置換マレイミドからなるマレイミド系化合物単量体の好ましい割合を示す三角座標であり、本発明においては上記3成分が特にこの三角座標の中、A、B、C及びDを結ぶ線に囲まれた範囲内にあるのが好ましい。

【0082】上記実施例、比較例中、実施例1～6で得られる耐熱性共重合体は引張り強さで表わされる機械的

強度、ピカット軟化点で表わされる耐熱性において総合的に優れているが、図1中、ABC及びDに囲まれる範囲内に示される丸印は実施例1～6に係わるものである。

【0083】

【発明の効果】本発明方法によれば、機械的強度及び耐熱性が共に優れた耐熱性共重合体を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法第2工程において、懸濁重合に付されるビニル芳香族化合物単量体、ビニルシアン化合物単量体並びにマレイミド及び／又はN-置換マレイミドか

らなるマレイミド系単量体の3成分の好ましい割合を示す三角座標。

【図1】

